

D4

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-345404

(43) 公開日 平成6年(1994)12月20日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 3/38				
B 0 1 D 53/36	Z A B C			
71/02	5 0 0	9153-4D		
B 0 1 J 8/02	E	8822-4G		
19/00	E	8822-4G		

審査請求 未請求 請求項の数 9 F D (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-157854

(22) 出願日 平成5年(1993)6月2日

(71) 出願人 000000974

川崎重工業株式会社

兵庫県神戸市中央区東川崎町3丁目1番1号

(71) 出願人 000183369

住友精密工業株式会社

兵庫県尼崎市扶桑町1番10号

(72) 発明者 中村 恵造

東京都港区浜松町2丁目4番1号 川崎重工業株式会社東京本社内

(74) 代理人 弁理士 押田 良久

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非平衡反応用プレートフィン型反応器

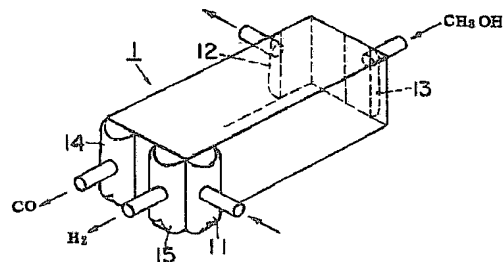
(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 分解反応の熱力学的平衡関係を低温側にシフトさせる非平衡型反応器の提供。

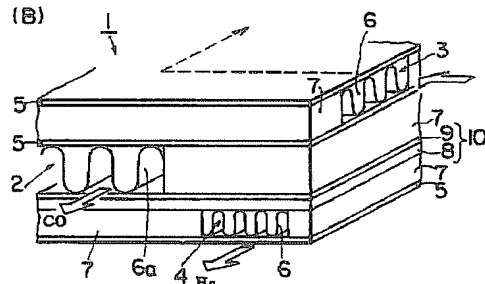
【構成】 反応物質通路2を挟み、一方に熱媒体通路3、他方に分解生成ガス通路4を積層配置し、入口ヘッダー13から反応物質通路2内に流入したメタノールは、向流関係にある隣接の熱媒体通路3からの入熱を受けてフィン6aにコーティングされた触媒により、メタノールの分解反応の熱力学的平衡関係より低温側で分解反応が促進されてCOとH<sub>2</sub>とに分解され、COは反応物質通路2を通して出口ヘッダー14からCOガスとして回収され、またH<sub>2</sub>はメンブレプレート9の表面にコーティングされたガス分離膜9及び多孔質材料のセラミックス板8を通して分解生成ガス通路4に入り、出口ヘッダー15よりH<sub>2</sub>ガスとして回収される。

【効果】 回収した熱エネルギーを化学反応物質の改質、分解吸熱反応を利用して化学エネルギーとして熱移送するシステムに使用できる。

(A)



(B)



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 触媒を通路内に充填あるいは通路内のフィン又は／及びプレートに触媒をコーティングした反応物質通路を挟み、一方に熱媒体通路、他方にガス分離膜を有するプレートを介して分解生成ガス通路を積層配置したことを特徴とする非平衡反応用プレートフィン型反応器。

【請求項2】 反応物質通路に隣接する分解生成ガス通路壁が多孔質材料または孔明き材からなり表面にガス分離膜をコーティングしたことを特徴とする請求項1に記載の非平衡反応用プレートフィン型反応器。

【請求項3】 反応物質がメタノール、分解生成ガスが水素、触媒が貴金属系又はCu-Cr系、ガス分離膜がパラジウム系であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の非平衡反応用プレートフィン型反応器。

【請求項4】 通路内に触媒を充填した反応物質通路と熱媒体通路を積層配置し、ガス分離膜を有するパイプ状の分解生成ガス通路を反応物質通路内に配置したことを特徴とする非平衡反応用プレートフィン型反応器。

【請求項5】 分解生成ガス通路壁が多孔質材料または孔明き材からなり表面にガス分離膜をコーティングしたことを特徴とする請求項4に記載の非平衡反応用プレートフィン型反応器。

【請求項6】 反応物質がメタノール、分解生成ガスが水素、触媒が貴金属系又はCu-Cr系、ガス分離膜がパラジウム系であることを特徴とする請求項4または請求項5に記載の非平衡反応用プレートフィン型反応器。

【請求項7】 熱媒体通路と反応用通路を積層配置し、反応用通路内に配置されたガス分離膜を有するフィンにて隔てられた所要方向に流れる2通路を設け、一方を触媒を通路内に充填あるいは通路内のフィン又は／及びプレートに触媒をコーティングした反応物質通路となし、他方を分解生成ガス通路となしたことを特徴とする非平衡反応用プレートフィン型反応器。

【請求項8】 反応用通路を形成するフィンが多孔質材料または孔明き材からなり、一方表面にガス分離膜、触媒の順に膜をコーティングしたことを特徴とする請求項7に記載の非平衡反応用プレートフィン型反応器。

【請求項9】 反応物質がメタノール、分解生成ガスが水素、触媒が貴金属系又はCu-Cr系、ガス分離膜がパラジウム系であることを特徴とする請求項4または請求項8に記載の非平衡反応用プレートフィン型反応器。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、熱回収、熱輸送を可能にする非平衡反応用プレートフィン型反応器に係り、プレートフィン型熱交換器において、通路内に触媒を充填した反応物質通路内に表面にガス分離膜を有するメンブレンパイプを配置したり、メンブレンプレートあるいはメンブレンフィンを介して分解生成ガス通路を設ける

ことにより、メンブレンリアクターを形成し、メタノールなどのエネルギー輸送用反応物質を200℃程度の低温廃熱を用いて、分解反応させて熱回収可能にした非平衡反応用プレートフィン型反応器に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 工場や発電所などで排出された廃熱等を回収利用するため、あるいはこの廃熱を所要の需要地まで熱輸送して有効利用するために、回収した熱エネルギーを化学反応物質の改質、分解吸熱反応を利用して化学エネルギーとして熱移送するシステムの開発が種々進められている。

【0003】 メタノールは比較的高温を要することなく分解が可能であることから、エネルギーの輸送や貯蔵用の反応物質として適しており、特に、上記の工場や発電所などで排出された廃熱等を化学エネルギーに変換して熱移送するシステムに最適な化学反応物質である。すなわち、メタノールはその分解（改質）反応により効率よく熱回収することが可能であり、得られた分解（改質）ガスを新たなエネルギー源として貯蔵あるいは輸送することができる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、かかるメタノールの分解（改質）反応には、300℃～350℃程度が必要であり、工場や発電所などで排出される150℃～250℃程度の低レベルの廃熱を有効利用するためには反応物質としてメタノールを使用することができない。

【0005】 また、メタノールの分解（改質）反応温度を低温化させるための触媒として、Ptなどの貴金属系触媒やCu-Cr系触媒が開発されており、該反応温度を250℃程度に引き下げることができる。ところが、上記触媒にて反応温度を引き下げることが可能であっても、200℃～250℃程度の低温で十分なメタノールの分解率を確保でき、分解反応の熱力学的平衡関係を低温側にシフトさせることができる非平衡型反応器が必要となる。

【0006】 この発明は、回収した熱エネルギーを化学反応物質の改質、分解吸熱反応を利用して化学エネルギーとして熱移送するシステムに使用できる反応器の提供を目的とし、メタノール等の化学反応物質の分解（改質）反応を150℃～250℃程度の低レベルの廃熱により効率よく実施するため、伝熱性にすぐれ、かつ分解反応の熱力学的平衡関係を低温側にシフトさせることができる非平衡型反応器の提供を目的としている。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 発明者らは、メタノール等の化学反応物質の分解（改質）反応を150℃～250℃程度の低レベルの廃熱により効率よく実施できる反応器の構成を目的に種々検討した結果、高効率で低温熱を回収するためにプレートフィン型熱交換器を用いて、

触媒を通路内に充填した反応物質通路に熱媒体通路を積層し、反応物質通路内に表面にガス分離膜を有するメンブレンパイプを配置するか、メンブレンプレートを用いて分解生成ガス通路を積層配置した構成あるいはメンブレンフィンを用いて通路内に分解生成ガス通路を分割配置することにより、分解反応の熱力学的平衡関係を低温側にシフトさせた非平衡型反応器が得られることを知見し、この発明を完成した。

【0008】すなわち、この発明は、触媒を通路内に充填あるいは通路内のフィン又は／及びプレートに触媒をコーティングした反応物質通路を挟み、一方に熱媒体通路、他方にガス分離膜を有するプレートを用いて分解生成ガス通路を積層配置したことを特徴とする非平衡反応用プレートフィン型反応器である。また、この発明は、通路内に触媒を充填した反応物質通路と熱媒体通路を積層配置し、ガス分離膜を有するパイプ状の分解生成ガス通路を反応物質通路内に配置したことを特徴とする非平衡反応用プレートフィン型反応器である。また、この発明は、熱媒体通路と反応用通路を積層配置し、反応用通路内に配置されたガス分離膜を有するフィンにて隔てられた所要方向に流れる2通路を設け、一方を触媒を通路内に充填あるいは通路内のフィン又は／及びプレートに触媒をコーティングした反応物質通路となし、他方を分解生成ガス通路としたことを特徴とする非平衡反応用プレートフィン型反応器である。

【0009】さらに、この発明は、上記の各構成において、分解生成ガス通路壁あるいはフィンが焼結金属やセラミックス多孔質材料または孔明き材からなり表面にガス分離膜をコーティングしたことを特徴とする非平衡反応用プレートフィン型反応器を提案する。また、この発明は、上記の各構成において、反応物質がメタノール、分解生成ガスが水素、触媒が貴金属系又はCu-Cr系、ガス分離膜がパラジウム系であることを特徴とする非平衡反応用プレートフィン型反応器を提案する。

【0010】この発明において、触媒は反応物質がメタノールの場合、公知の貴金属系又はCu-Cr系が使用でき、反応物質や化学反応に応じて適宜選定でき、反応物質通路に充填するために貴金属系アルミナペレット化したものなど、その形態も適宜選定でき、さらに、必要に応じてプレートフィン型反応器の通路を形成するフィンあるいはプレートなどにコーティングすることもできる。また、ガス分離膜には、水素ガスの場合はパラジウム系が有効であり、ガス種類に応じて適宜選定でき、焼結金属またはセラミックスなどの多孔質材料あるいは所要の小径孔を多数設けた種々材質の孔明き材からなるプレートまたはパイプの表裏面（外周、内周面）のいずれかの表面あるいは全面にコーティングするとよく、さらに必要に応じて、例えば、2枚の多孔質材料プレートでガス分離膜を挟むように配置した構成を採用することができる。

【0011】

【作用】この発明による非平衡反応用プレートフィン型反応器は、触媒を通路内に充填した反応物質通路を挟み、一方に熱媒体通路、他方に表面にガス分離膜を有するメンブレンプレートを用いて分解生成ガス通路を積層配置した構成により、反応物質がメタノールの場合、メタノール（ $\text{CH}_3\text{OH}$ ）が反応物質通路に入ると、熱媒体通路からの熱を受けかつPtなどの触媒の作用により、平衡関係に左右されず200℃程度で分解反応（ $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$ ）が進行し、分解反応生成物であるCOは反応物質通路を通してCOガスとして回収され、また分解反応生成物である $\text{H}_2$ は多孔質材料からなるプレート表面にコーティングされたガス分離膜及び多孔質材料を通して分解生成ガス通路に入り $\text{H}_2$ ガスとして回収される。かかる反応器は、触媒とメンブレンプレートにより分解反応の熱力学的平衡関係を低温側にシフトさせて十分に実行させることが可能になり、高効率で低温熱を回収することができる。

【0012】この発明による非平衡反応用プレートフィン型反応器は、上述のメタノールの分解（改質）反応のほか、硫化水素の分解促進、シクロヘキサンの脱水素反応、ヨウ化水素の分解、エチルベンゼンの脱水素反応等の種々の反応に適用できる。

【0013】

【実施例】

実施例 1

図1に示すプレートフィン型反応器1は、反応物質通路2を挟み、一方に熱媒体通路3、他方に分解生成ガス通路4を積層配置する積層単位となるように、各通路を複数積層した構成からなる。熱媒体通路3はプレート5、5間にフィン6を挟みスペーサー7にて周囲を閉塞して通路を形成してあり、反応物質通路2と分解生成ガス通路4も同様構成であるが、反応物質通路2と分解生成ガス通路4間のプレートには、セラミックス板8からなり反応物質通路2側にパラジウム系ガス分離膜9を有するメンブレンプレート10を配置してある。さらに、反応物質通路2内のフィン6aには触媒を構成するPtがコーティングしてある。

【0014】プレートフィン型反応器1の熱媒体通路3には熱媒体入口ヘッダー11からの低温廃熱ガスが後述する反応物質とは逆方向に流入通過して熱媒体出口ヘッダー12より排出される。また、反応物質入口ヘッダー13から反応物質通路2内に流入したメタノールは、向流関係にある隣接の熱媒体通路3からの入熱を受けてフィン6aにコーティングされた触媒により、メタノールの分解反応の熱力学的平衡関係より低温側で分解反応が促進されてCOと $\text{H}_2$ とに分解生成され、分解反応生成物であるCOは反応物質通路2を通してCOガス出口ヘッダー14からCOガスとして回収され、また分解反応生成物である $\text{H}_2$ はメンブレンプレート9の表面にコー

ティングされたガス分離膜9及び多孔質材料のセラミックス板8を通して分解生成ガス通路4に入り、分解生成ガス通路4内に分離収集されたH<sub>2</sub>ガスはH<sub>2</sub>ガス出口ヘッダー15より回収される。

【0015】図1では熱媒体通路3の低温廃熱ガス流れと反応物質通路2内のメタノール流れが双方に逆向きとなる、図4のAに示す向流型熱交換器を構成した例を示したが、この発明によるプレートフィン型反応器は、図4のBに示すような熱媒体通路の低温廃熱ガス流れと反応物質通路内のメタノール流れが同方向となる並流型熱交換器を構成するほか、図4のCに示すような熱媒体通路の低温廃熱ガス流れと反応物質通路内のメタノール流れが直交方向となる直交流型熱交換器を構成する等、種々の構成を採用することができる。

#### 【0016】実施例2

図2に示すプレートフィン型反応器20は、プレート21、21間にフィン22を挟みスペーサーバー23にて周囲を閉塞して通路を形成した熱媒体通路24と反応物質通路25を交互に積層配置した構成からなり、各反応物質通路25内には、焼結金属製パイプからなり表面にパラジウム系ガス分離膜を有するメンブレンパイプにて形成される分解生成ガス通路26がフィン22aに貫通させて複数本配置してある。また、各反応物質通路25内には、図示しないアルミナベレット表面にPtをコーティングした触媒を充填してある。

【0017】プレートフィン型反応器20の熱媒体通路24には熱媒体入口ヘッダー27からの低温廃熱ガスが後述する反応物質とは逆方向に流入通過して熱媒体出口ヘッダー28より排出される。また、反応物質入口ヘッダー29から反応物質通路25内に流入したメタノールは、向流関係にある隣接の熱媒体通路24からの入熱を受けて、分解生成ガス通路26、すなわちメンブレンパイプにコーティングされた触媒により、メタノールの分解反応の熱力学的平衡関係より低温側で分解反応が促進されてCOとH<sub>2</sub>とに分解生成され、分解反応生成物であるCOは反応物質通路25を通過してCOガス出口ヘッダー30からCOガスとして回収され、また分解反応生成物であるH<sub>2</sub>はメンブレンパイプ表面にコーティングされたガス分離膜及び多孔質材料の焼結金属製パイプを通過して分解生成ガス通路26に入り、各分解生成ガス通路26内に分離収集されたH<sub>2</sub>ガスはH<sub>2</sub>ガス出口ヘッダーパイプ31より回収される。

#### 【0018】実施例3

図3に示すプレートフィン型反応器40は、プレート41、41間にフィン42を挟みスペーサーバー44にて周囲を閉塞して通路を形成した熱媒体通路45を反応通路46にて挟むように積層配置した構成からなる。反応通路46は、プレート41、41間にメンブレンフィン43を挟んで構成されるが、メンブレンフィン43は小孔を多数穿孔したパンチングメタルからなり、その

表面にパラジウム系ガス分離膜を積層しさらに触媒を構成するPtがコーティングされたラミネート構造であり、触媒側すなわち、図でメンブレンフィン43上面側が反応物質通路47となり、その反対側が分解生成ガス通路48となっている。また、下流側の反応通路46は熱媒体通路45始端より長く延ばされており、延長部のプレート41面に小孔を多数穿孔して、反応通路46間の通路幅方向に形成したCOガス出口通路50と反応物質通路47、H<sub>2</sub>ガス出口通路51と分解生成ガス通路48をそれぞれ連通させ、さらにCOガス出口通路50はCOガス出口ヘッダー52に、H<sub>2</sub>ガス出口通路51はH<sub>2</sub>ガス出口ヘッダー53に連通している。

【0019】プレートフィン型反応器40の熱媒体通路45には熱媒体入口ヘッダー54からの低温廃熱ガスが後述する反応物質とは逆方向に流入通過して熱媒体出口ヘッダー55より排出される。反応通路46内の分解生成ガス通路48の上流側にある反応物質入口ヘッダー56に面した部分は閉塞され、反応物質通路47内のみメタノールが導入され、向流関係にある隣接の熱媒体通路45からの入熱を受けて、メンブレンフィン43にコーティングされた触媒により、メタノールの分解反応の熱力学的平衡関係より低温側で分解反応が促進されてCOとH<sub>2</sub>とに分解生成され、分解反応生成物であるCOは反応物質通路47を通過してCOガス出口通路50とCOガス出口ヘッダー52からCOガスとして回収され、また分解反応生成物であるH<sub>2</sub>は表面にコーティングされたガス分離膜及びパンチングメタルを通過して分解生成ガス通路48に入り、各分解生成ガス通路48内に分離収集されたH<sub>2</sub>ガスはH<sub>2</sub>ガス出口通路51を介してH<sub>2</sub>ガス出口ヘッダー53より回収される。

#### 【0020】

【発明の効果】この発明による非平衡反応用プレートフィン型反応器は、伝熱性にすぐれたプレートフィン型熱交換器を用いて、通路内に触媒を充填した反応物質通路内に表面にガス分離膜を有するメンブレンパイプを配置するか、メンブレンプレートを介して分解生成ガス通路を設けることにより、メンブレンリアクターを形成し、メタノールなどのエネルギー輸送用反応物質を150℃～250℃程度の低温廃熱を用いて、分解反応の熱力学的平衡関係を低温側にシフトさせて分解反応させ、高効率で熱回収し、かつガス分離膜にて分離回収した各分解ガスを輸送可能にし、回収した熱エネルギーを化学反応物質の改質、分解吸熱反応を利用して化学エネルギーとして熱移送するシステムに使用できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】Aはこの発明による非平衡反応用プレートフィン型反応器の外観を示す斜視説明図であり、Bは通路構成を示す斜視説明図である。

【図2】Aはこの発明による他の構成からなる非平衡反応用プレートフィン型反応器の外観を示す斜視説明図で

8

7, 23, 44 スペーサーバー

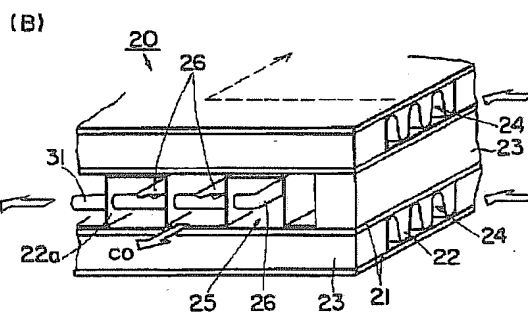
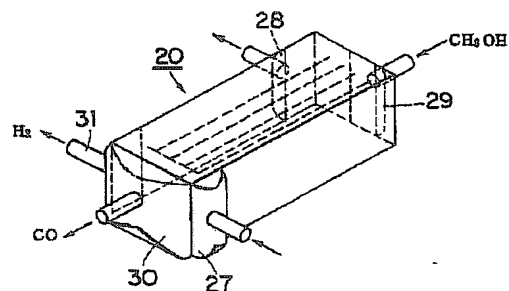
## 8 セラミックス板

## 9 ガス分離膜

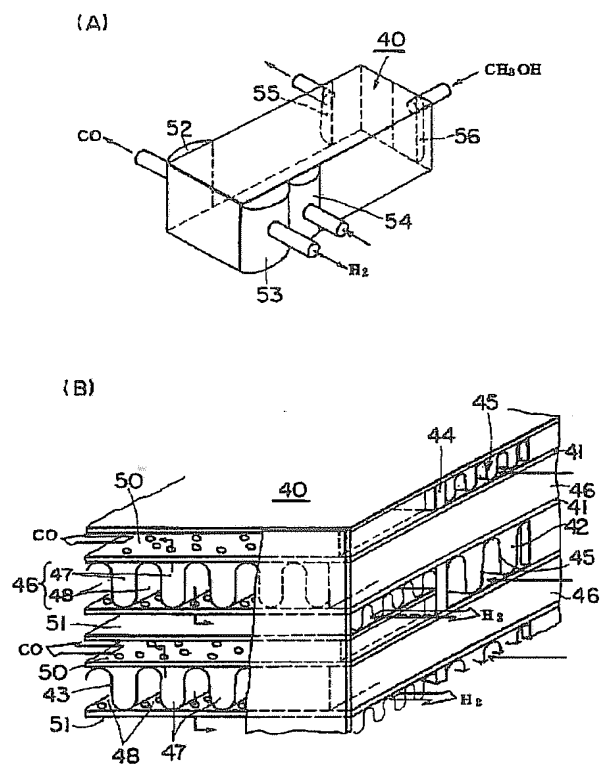
10 メンブレンプレート

- 1 1, 2 7, 5 4 熱媒体入口ヘッダー  
1 2, 2 8, 5 5 熱媒体出口ヘッダー  
1 3, 2 9, 5 6 反応物質入口ヘッダー  
1 4, 3 0, 5 2 COガス出口ヘッダー  
1 5, 5 3 H<sub>2</sub>ガス出口ヘッダー  
10 3 1 H<sub>2</sub>ガス出口ヘッダーパイプ  
4 3 メンブレンフィン  
4 6 反応用通路  
5 0 COガス出口通路  
5 1 H<sub>2</sub>ガス出口通路

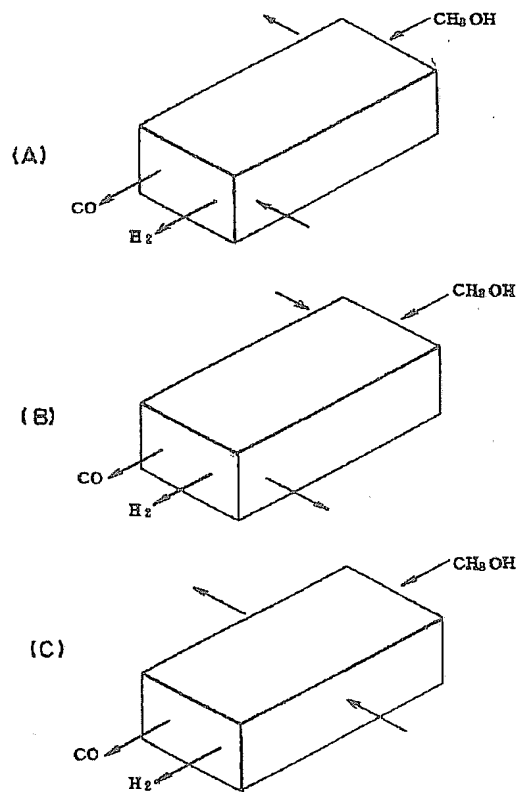
【圖 2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

B 0 1 J 35/04

C 0 1 B 3/22

3/56

F 2 8 F 3/08

識別記号

3 1 1

庁内整理番号

Z 8017-4G

A

A

3 0 1 A

F I

技術表示箇所

(72) 発明者 久保 幸雄

兵庫県明石市川崎町1番1号 川崎重工業  
株式会社明石工場内

(72) 発明者 高谷 芳明

兵庫県明石市川崎町1番1号 川崎重工業  
株式会社明石工場内

(72) 発明者 堀江 哲次

兵庫県尼崎市扶桑町1番10号 住友精密工  
業株式会社内

(72) 発明者 岩田 克雄

兵庫県尼崎市扶桑町1番10号 住友精密工  
業株式会社内